

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/058145 A1

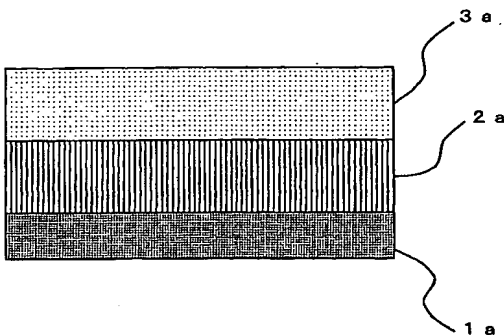
- (51) 国際特許分類: F28D 15/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13643
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-402063
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮地 麻里子

(MIYACHI, Mariko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 入山 次郎 (IRIYAMA, Jiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 山崎 伊紀子 (YAMAZAKI, Ikiko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 山本 博規 (YAMAMOTO, Hiromori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 宇津木 功二 (UTSUGI, Koji) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 三浦 環 (MIURA, Tamaki) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 森満博 (MORI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 坂内 裕 (BANNAI, Yutaka) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: A lithium-ion secondary battery provided with both a high weight energy density and good cycle characteristics (capacity retaining factor during an extended use). A secondary battery comprising a negative electrode having, as a negative electrode active material, carbon and a lithium occluding material that forms an alloy with lithium, the above active material having a layer structure, a positive electrode that can occlude and release lithium ions, and an electrolyte disposed between the positive and negative electrodes, wherein Li content in the lithium occluding material in the negative electrode at a discharge depth of 100% is 31%-67%.

(57) 要約:

高い重量エネルギー密度、良好なサイクル特性（長期使用時における容量維持率）を兼ね備えたリチウムイオン二次電池を提供する。

負極活物質として炭素およびリチウムと合金を形成するリチウム吸蔵物質を備え、かつ上記活物質が層状構造をとる負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、上記正極および負極の間に配置された電解質を備えた二次電池において、放電深度 100% における負極中のリチウム吸蔵物質層中の Li 含有率を 31%～67% とする。



03/058145 A1



(74) 代理人: 丸山 隆夫 (MARUYAMA, Takao); 〒170-0013
東京都豊島区東池袋2-38-23 SAMビル3階 丸山特許
事務所内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

明細書

リチウムイオン二次電池技術分野

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

従来技術

近年、研究開発が活発に行われているリチウムイオン二次電池は、用いられる電極活物質により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右されるため、電極活物質の改善による電池特性の向上が図られている。

負極活物質として金属リチウムを用いた場合には、高エネルギー密度でかつ軽量の電池を構成することができるが、この場合、充放電サイクルの進行に伴い、充電時にリチウム表面に針状結晶（デンドライト）が析出し、この結晶がセパレータを貫通し、内部短絡を起こし、電池の寿命が短くなるという課題があった。

この課題を解決するべく、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫等のリチウム吸蔵物質を負極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p 57 (1998)）。

この種のリチウム吸蔵物質を用いた負極は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に電極活物質であるリチウム吸蔵物質が膨脹収縮するために充放電サイクルの進行に伴って微粉化が進行し、充放電サイクル寿命が短いという課題を有していた。

そこで、現在、リチウムを可逆的に吸蔵・放出する黒鉛材料を負極として用いることが提案されている。この黒鉛材料は、上記のような微粉化の問題もなく、比較的優れたサイクル性能と安全性を有しているが、黒鉛は LiC_6 の形で Li を吸蔵するため、単位重量あたりの容量は最大で 372mAh/g しかとることができず、重量エネルギー密度が低いという難点があった。

リチウム吸蔵物質および黒鉛材料を組み合わせて高エネルギー密度を実現する手段として、炭素負極上へリチウム吸蔵物質をコーティングすることが提案されている。下地黒鉛材料の容量の低下が少ないため、シリコン層の容量の低下が起きても負極全体として一定の容量は保持し、サイクル特性はリチウム吸蔵物質単独を用いた場合よりも改善されている。しかし、シリコンの膨張収縮のために、シリコン層の容量低下は依然として起きるため、炭素材料単体を用いた場合のような良好なサイクル特性は得られていない。

発明が解決しようとする課題

そこで、上記従来技術が有する課題に鑑み、本発明においては、高い重量エネルギー密度、良好なサイクル特性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明によれば、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極および負極を備えるリチウムイオン二次電池であって、負極は、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムと合金を形成する元素を含有する第二の層とを含み、以下に示す放電深度100%における前記第二の層中のリチウム含有率が31～67 atomic-%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。なお、放電深度とは、放電可能な容量に対する放電容量の割合をいう。放電を途中で終了させることなく、放電深度が100%に到達するまで、すなわち完全に放電させた状態を放電深度100%と表す。

本発明によれば、放電深度100%における第二の層中のリチウム含有率が31～67 atomic-%と規定されているため、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う膨張収縮により、第二の層の微粉化が進行することを有効に防止することができる。このため、顕著にサイクル特性（放電／充電のサイクル）が改善される。

また本発明によれば、上記リチウムイオン二次電池において、負極の容量が正極の容量よりも大きいことを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。

3

正極活物質は一般に負極活物質よりも重量が大きい。したがって、重量あたりのエネルギー密度を向上させるためには、正極活物質の利用率を高めることが望ましい。上記構成においては、負極の容量が正極の容量よりも大きいため、重量あたりのエネルギー密度の向上を図ることができる。

また、負極の容量を正極の容量よりも大きくすることにより、過放電での負極電位上昇を十分抑制できる。その結果、過放電特性を向上させることができる。

また本発明によれば、上記リチウムイオン二次電池において、下記式(1)および(2)を満足する量のリチウムが、正極または負極と電気的に接続されたことを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。

$$Li = Cb(1 - L_c) + (M_{atom} \times L_s / (1 - L_s)) \times Li_{capa} \dots (1)$$

$$Li + Cat \leq Cb + M_{atom} \times M_{capa} \dots (2)$$

(式中、Liは前記正極または負極に電気的に接続されたLi容量を表し、Cbは負極の第一の層に含まれる活物質の容量を表し、L_cは負極の第一の層の初回放電容量／初回充電容量の値を表し、M_{atom}は負極の第二の層に含まれる活物質の原子の個数を表し、L_sは放電深度100%における負極の第二の層中のLi含有率を表し、Li_{capa}はリチウム1原子あたりの容量を表し、Catは正極容量を表し、M_{capa}は負極の第二の層に含まれるリチウム吸蔵物質の1原子あたりの容量を表す。)

上記リチウムイオン二次電池において、負極の第二の層に含まれるリチウム吸蔵物質が、Si、Ge、In、Sn、Ag、Al、Pbから選択される元素のうち少なくとも一種以上を含む構成とすることができる。

また上記リチウムイオン二次電池において、特に負極の第二の層に含まれるリチウム吸蔵物質が、SiまたはSnを含む構成とすることができる。

また本発明によれば、上記リチウムイオン二次電池において、負極の第一の層が、黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、ハードカーボンのうち、少なくとも一種を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。

また本発明によれば、上記リチウムイオン二次電池において、正極の活物質が、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物

から選択される化合物のうち、少なくとも一種を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。上記化合物は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム等の化合物に限定されず、上記化合物において、コバルト、マンガン、ニッケル等の元素の一部が、チタンやシリコン等の元素によって置換されたものも含まれる。

また本発明によれば、上記リチウムイオン二次電池において、正極の活物質が、マンガン酸リチウムを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池が提供される。マンガン酸リチウムは過充電特性に優れることが知られている。上記構成の負極とマンガン酸リチウムを含む正極を組み合わせた場合、過充電の向上に加え、過放電特性も向上し、電池の信頼性が大幅に向上する。

さらに本発明は、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極および負極を備え、負極は、炭素を主成分とする第一の層とリチウムと合金を形成する元素を含有する第二の層とを含むリチウムイオン二次電池の使用方法であって、放電終了後の状態における負極第二の層中のリチウム含有率を $31 \sim 67 \text{ atomic} \%$ とすることを特徴とするリチウム二次電池の使用方法が提供される。

本発明によれば、負極の放電深度 100% における第二の層中のリチウム含有率が $31 \sim 67 \text{ atomic} \%$ の範囲にあるため、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う膨脹収縮により、第二の層の微粉化が進行することを有効に防止することができる。このため、顕著にサイクル特性が改善される。

また上記リチウムイオン二次電池の使用方法において、負極の容量が正極の容量よりも大きい構成とすることができる。

正極活物質は一般に負極活物質よりも重量が大きい。したがって、重量あたりエネルギー密度を向上させるためには、正極活物質の利用率を高めることが望ましい。上記構成においては、負極の容量が正極の容量よりも大きいため、重量あたりエネルギー密度の向上を図ることができる。

また、本発明は、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極および負極を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムと合金を形成する元素を含有する第二の層とを含む負極

層を形成した後、該負極第二の層に、下記式 (A) ~ (D) を満足する容量のリチウムを添加する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法が提供される。

$$C_b + M_{atom} \times M_{capa} > C_{at} \dots (A)$$

$$0.31 \leq L_s \leq 0.67 \dots (B)$$

$$L_i = C_b (1 - L_c) + (M_{atom} \times L_s / (1 - L_s)) \times L_{i_{capa}} \dots (C)$$

$$L_i + C_{at} \leq C_b + M_{atom} \times M_{capa} \dots (D)$$

(式中、 L_i は正極または負極に電氣的に接続された L_i 容量を表し、 C_b は負極の第一の層に含まれる活物質の炭素の容量を表し、 L_c は負極の第一の層の初回充放電効率を表し、 M_{atom} は負極の第二の層に含まれる活物質であるリチウム吸蔵物質の原子の個数を表し、 L_s は放電深度 100% における負極の第二の層中の L_i 含有率を表し、 $L_{i_{capa}}$ はリチウム 1 原子あたりの容量を表し、 C_{at} は正極容量を表し、 M_{capa} は負極の第二の層に含まれる活物質であるリチウム吸蔵物質の 1 原子あたりの容量を表す。)

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態、第 2 の実施の形態を示す非水電解液二次電池の負極の断面図の一例である。

図 2 は、放電深度 100% における負極リチウム吸蔵物質層中の L_i 含有率と 100 サイクル後における放電容量維持率との関係を表したグラフである。

図 3 は、IR ドロップが放電容量に及ぼす影響を説明するための図である。

図 4 は、本発明の第 1 の実施の形態、第 2 の実施の形態を示す非水電解液二次電池の負極の断面図の一例である。

図 5 は、正極容量、負極容量および添加 L_i 容量の関係を説明するための図である。

図 6 は、本発明の第 2 の実施の形態を示す非水電解液二次電池の充放電曲線の一例である。

なお、符号 1 a は、集電体を表す。符号 2 a は、炭素層を表す。符号 3 a は、リチウム吸蔵物質層を表す。

発明を実施するための最良の形態

本発明のリチウムイオン二次電池では、負極は例えば図1に示すように集電体1a上に形成された炭素層2aの上にLiと合金形成が可能な元素を主成分とするリチウム吸蔵物質層3aが形成された構造を有し、 LiCoO_2 等の電気化学的にリチウムイオンを取り出せるリチウム含有化合物を含む正極を備える。

本発明で用いる負極を備えたリチウム二次電池の場合、炭素系或は黒鉛系の負極と同一条件で充電を行うと良好なサイクル特性が得られない。すなわち、放電電圧を炭素系或は黒鉛系負極の条件と同一の1～2.5V（対照極：金属リチウム）とすると、リチウム吸蔵物質層から引き抜き可能なリチウムの大部分が引き抜かれる。このとき、負極中の上記リチウム吸蔵物質の放電に伴う体積の収縮が起こり、それに伴いリチウム吸蔵物質の微粉化が生じる。また、このような負極においてLiの挿入・脱離時には炭素層およびリチウム吸蔵物質層において体積膨張・収縮の度合いが異なるため、応力が発生しリチウム吸蔵物質層の炭素層からの剥離が起こる。上記リチウム吸蔵物質の微粉化および剥離が原因で、著しいサイクル劣化が発生する。

そこで、本発明では放電終了後にリチウム吸蔵物質層中のLi含有率を31～67atomic-%の範囲に制御することにより、放電終了後においてもリチウム吸蔵物質層にLiを残存させることができる。これにより充放電時におけるリチウム吸蔵物質層の体積膨張収縮を緩和することができる。この結果、炭素層とリチウム吸蔵物質層との間に発生する応力が緩和され、上記構成の負極を用いたときに問題となっていた炭素層からのリチウム吸蔵物質層の剥離を防ぐことができる。上記の理由により、良好なサイクル特性を得ることができる。

次に、放電終了後におけるLi含有率を31～67atomic-%とする理由について説明する。

図2に、放電終了後（放電深度100%）における負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率と100サイクル後における放電容量維持率との関係を示した。評価したリチウム二次電池は、負極として、集電体上に炭素層、シリコン層およびリチウム箔が積層したものをを用い、正極としてコバルト酸リチウムを活性物質とし

て含むものを用いた。この図からわかるように、Li含有率が低値（30 atomic-%未満の領域）および高値（70 atomic-%以上の領域）の場合に放電容量維持率が低値を示している。ここで、Li含有率の低値側から高値側の方向でグラフの推移を見ると、31 atomic-%のポイントを境にして放電容量維持率が急激に改善していることがわかる。また、逆にLi含有率の高値側から低値側の方向でグラフの推移を見ると、67 atomic-%のポイントを境にして放電容量維持率が急激に改善していることがわかる。

上記現象は、次のように説明することができる。すなわち、放電終了後の負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率が31 atomic-%未満の場合、充放電サイクルに伴う膨張収縮の緩和作用が不十分であるため、上記リチウム吸蔵物質層の微粉化・剥離を抑制できず、その結果、良好なサイクル特性が得られないものと考えられる。一方、Li含有率が67 atomic-%を超える場合においては、いわゆるIRドロップと呼ばれる現象の影響により放電容量維持率が低くなっているものと考えられる。以下、IRドロップによる放電容量維持率の低下について説明する。

図3は、電池の放電曲線の一例を示したものである。通常、電池の放電は所定の電圧に到達したときに終了するように設計されており、それに伴って放電容量が規定される。ところが、実際の放電では、様々な理由により、設計した電圧に至る前の電圧で放電が終了してしまうことがある。これをIRドロップと称する。IRドロップが生じた場合、図3中、設計放電容量が K_d であった電池の実際の放電容量は K_c となり、 C_1 に相当する容量が放電されなくなる。一方、設計放電容量が K_b であった電池の実際の放電容量は K_a となり、 C_2 に相当する容量が放電されなくなる。図3からわかるように、放電曲線の挙動が領域1と2で大きく異なっていることから、 C_1 に比して C_2 が大きくなる。すなわち、設計放電容量の違いにより、IRドロップの影響により放電されなくなる容量、すなわち C_1 と C_2 に大きな差が生じることになる。ここで、負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率が大きい場合は放電容量を小さく設計したことになるので、設計放電容量は K_b に相当し、他方、放電負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率が小さい場合は放電容量を大きく設計したことになるので、設計放電容量は K_d

に相当する。以上のことから、負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率が67 atomic-%を超える場合、容量維持率の低下が顕著になるものと考えられる。

上記の理由により、負極リチウム吸蔵物質層中の放電終了後のLi含有率を31～67 atomic-%の範囲とすることにより、高い重量当りのエネルギー密度および良好なサイクル特性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池が実現できる。

なお、図2の説明においては、リチウム吸蔵物質層としてシリコンを用いた例について説明したが、シリコンの代わりに他の活物質、たとえばGe、In、Sn、Ag、AlおよびPb等によりリチウム吸蔵物質層を用いて構成しても図2と同様の放電深度100%における負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率と100サイクル後における放電容量維持率との関係を得ることができる。これらのリチウム吸蔵物質は炭素と異なる放電電位を有することから、図3のような放電挙動を示す。このため、IRドロップによる容量低下の相違が生じることとなり、図3におけるLi含有率高値領域において容量維持率の低下が顕著になる。なお、Si、Sn、GeおよびPbは、一原子あたりのリチウム原子吸蔵数がいずれも約4.4であり、リチウム吸蔵・放出挙動が類似する。このため、図2に示したリチウム含有率適正範囲がほぼ共通する。

また、図2に示したLi含有率と放電容量維持率の関係についても、シリコンを用いた負極で得られた31～67 atomic-%の範囲内とすることにより、他の活物質を用いた場合にも良好な容量維持率が得られる。

本発明に用いる負極について、炭素層、リチウム吸蔵物質層を積層する順序に限定はない。集電体に最初にリチウム吸蔵物質層を設け、次に炭素層を設けても良い。この場合、リチウム吸蔵物質層の体積膨張収縮の緩和により、応力が緩和されリチウム吸蔵物質層の剥離を防ぐことができ、一部に集電体からの剥離が生じた場合においても、当該部位が炭素層からも剥離しない限り、炭素層を通じて導電性は確保されているため容量の損失は生じない。さらに、炭素層、リチウム吸蔵物質層を交互に積層して多層構造をとっても良い。なお、負極表面にリチウム箔を設ける場合、その直下の層は、炭素層ではなくリチウム吸蔵物質層とする

ことが望ましい。

(第1の実施の形態)

次に、本発明の第1の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の第1の実施の形態を示す非水電解液二次電池の負極の断面図である。

集電体1aは充放電の際電流を電池の外部に取り出す、あるいは外部から電池内に電流を取り込む電極である。この集電体1aは(導電性の)金属(箔)であれば、何でもよく、例としてアルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデンなどの金属を箔状に用いたものが挙げられる。またこの集電体1aの厚みは5～25 μ mである。

炭素層2aは充放電の際Liを吸蔵あるいは放出する負極材である。この炭素層2aはLiを吸蔵可能な炭素であり、例として黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、DLC、アモルファスカーボン、ハードカーボンの中から選択される一種あるいはこれらの2種以上の混合物である。この炭素層2aの厚みは30～300 μ mである。

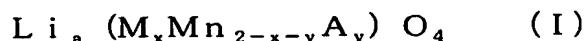
リチウム吸蔵物質層3aは充放電の際Liを吸蔵あるいは放出する負極部材である。このリチウム吸蔵物質層3aは金属、アモルファス金属、合金または金属酸化物、または金属、アモルファス金属、合金、金属酸化物のうち2種以上からなる混合物で構成されている。リチウム吸蔵物質層3aは、例えばCVD法、蒸着法、スパッタ法により作られる多層膜あるいは混合物からなる膜としても良いし、上記金属、合金、金属酸化物またはこれらの混合物の粒子を結着剤を用いて塗布することにより設けても良い。これらのうち、金属、アモルファス金属あるいは合金であり、Si、Ge、In、Sn、Ag、AlおよびPbからなる群から選択される少なくとも一種を含むものとするのが好ましい。リチウム吸蔵物質層3aの厚みに特に制限はないが、例えば0.1 μ m～240 μ mとする。このような膜厚とすることで、電池の高容量化と良好な生産性を両立することができる。またリチウム吸蔵物質層3aにボロン・リン・砒素・アンチモンをドーピングし抵抗率をさらに下げたものを用いてもよい。

また、図1に示す本発明の実施の形態に類似する構成として、図4に示すよう

に集電体 1 a の両面に炭素層 2 a とリチウム吸蔵物質層 3 a を具備する構造を採用することもできる。

また、本発明のリチウム二次電池において用いることができる正極としては、 Li_xMO_2 （ただし M は、少なくとも 1 つの遷移金属を表す。）である複合酸化物、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ などを、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤を N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤と分散混練したものをアルミニウム箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。

また、正極活物質として 5 V 級の活物質を用いることができる。すなわち、金属リチウム対極電位で 4.5 V 以上にプラトー（平坦部）を有するものをを用いることができる。たとえば、リチウム含有複合酸化物が好適に用いられる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、たとえば下記一般式（I）で表される化合物とすることができる。



（式中、 $0 < x$ であり、 $0 < y$ であり、 $x + y < 2$ であり、 $0 < a < 1.2$ である。M は、Ni、Co、Fe、Cr および Cu よりなる群から選ばれる少なくとも一種である。A は、Si、Ti から選ばれる少なくとも一種である。）

このような化合物を用いることにより、高い起電力を安定的に実現することができる。ここで、M は少なくとも Ni を含む構成とすれば、サイクル特性等がより向上する。x は Mn の価数が +3.9 価以上になるような範囲とすることが好ましい。また、上記化合物において、 $0 < y$ とすれば、Mn がより軽量な元素に置換され、重量当たりの放電量が增大して高容量化が図られる。

また、本発明のリチウム二次電池は、金属リチウムもしくはその合金の表面に疎水性の表面層を形成した負極と、乾燥空気又は不活性気体雰囲気下に、前記正極とポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムからなるセパレータを介して積層、あるいは積層したものを巻回した後

に、電池缶に收容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口して電池を製造することができる。

また、電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1, 2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフランまたはその誘導体、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒などから選択される一種又はこれらを二種以上混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。溶解されるリチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

第1の実施の形態では、放電終了後にリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率を31~67atomic-%にするには、充放電方法に制限を設ける方法を示すことができる。具体的には、放電終了後にリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が31~67atomic-%となる電池電圧または負極電位（参照：

Li 金属) にて放電電圧制限を設けるか、あるいはリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率が 31~67 atomic-% となる放電容量にて放電時間を区切るにより、放電終了後にリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率を 31~67 atomic-% とする。

(実施例 1)

以下に、本発明の第 1 の実施の形態の実施例 1 を示し、本発明を詳細に説明する。

図 1 に示す負極の集電体 1 a には銅箔を用い、炭素層 2 a には圧縮後の厚みが $100\mu\text{m}$ の黒鉛を、リチウム吸蔵物質層 3 a には Si を用いた。正極活物質にはコバルト酸リチウム合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は 1 モル/l (1M) の濃度 LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DEC) の混合溶媒 (混合容積比: $\text{EC}/\text{DEC}=30/70$) を用いた。上記負極、上記正極、セパレータ、上記電解液を用いて円筒型二次電池を組み立てた。電極をスパイラル状に捲回した。

充放電試験機にて上記円筒型二次電池の電気特性評価を行った。リチウム吸蔵物質層 3 a 中に Li を含有させるために、表 1 に示す電池電圧制限を加えて評価を行った。

比較例 1 として実施例 1 と同一の円筒型二次電池にて表 1 に示す電池電圧制限を加えて評価を行った。

比較例 2 として、Si 粒子に導電付与剤とバインダーを混合して Cu 箔集電体に塗布した負極、上記正極、セパレータ、上記電解液を用いて円筒型二次電池を作製し、表 1 に示す電池電圧制限を加えて評価を行った。

実施例 1、比較例 1 とともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有比率を測定したところ、表 1 に示す結果となった。実施例 1、比較例 2 では放電終了後のリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率が 53 atomic-% であるのに対し、比較例 1 では放電終了後の Li 含有比率が 16 atomic-% であった。

また、実施例 1、比較例 1、比較例 2 とともに 300 サイクルまで連続して充放電させたときの 300 サイクル後の容量維持率を表 1 に示す。容量維持率は式 (

I I) の計算式にて算出した。

(各サイクルにおける放電容量) / (10サイクル目における放電容量)・・・(

I I)

放電終了後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が16atomic-%である比較例1と比較すると、放電終了後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が53atomic-%である実施例1では、300サイクル後の容量維持率が65%増加した。また、Si粒子を負極に用いた比較例2と比較すると、実施例1では300サイクル後の容量維持率が80%増加した。このように、本実施例1により、放電終了後にリチウム吸蔵物質層3a中にLiを含有させることで、サイクル特性を大幅に向上することが証明できた。

また、300サイクル後の実施例1、比較例1、比較例2の重量当りのエネルギー密度(Wh/kg)を表1に示す。表1より、実施例1の重量当りのエネルギー密度は172となり、実施例1では高エネルギー密度となることが証明できた。

(表1)

	電圧制限条件		放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率(atomic%)	300サイクル後の容量維持率	300サイクル後の重量エネルギー密度(Wh/Kg)
	充電後電圧	放電後電圧			
実施例1	4.2V	3.6V	53%	95.2%	172
比較例1	4.2V	1.7V	16%	30.0%	63
比較例2	4.2V	3.6V	53%	15.1%	27

(実施例2)

以下に、本発明の第1の実施の形態の実施例2を示し、本発明を詳細に説明する。

図1に示す負極の集電体1aには銅箔を用い、炭素層2aには圧縮後の厚みが100μmの黒鉛を、リチウム吸蔵物質層3aにはSiを用いた。正極活物質にはコバルト酸リチウム合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は1モル/l(1M)の濃度LiPF₆を溶解させたエチレンカーボネイト(EC)

とジエチルカーボネイト（DEC）の混合溶媒（混合容積比：EC/DEC＝30/70）を用いた。

上記負極、上記正極、セパレータ、上記電解液を用いて円筒型二次電池を組み立てた。電極はスパイラル状に捲回した。

充放電試験機にて上記円筒型二次電池の電気特性評価を行った。リチウム吸蔵物質層3a中にLiを含有させるために、表2に示す放電容量制限を加えて評価を行った。

実施例3、実施例4として実施例2と同一の型二次電池にて表2に示す放電容量制限を加えて評価を行った。また、比較例3として実施例2と同一の型二次電池にて表2に示す放電容量制限を加えて評価を行った。

実施例2、実施例3、実施例4、比較例3、比較例4、比較例5ともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有比率を測定したところ、表2に示す結果となった。放電終了後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率は、実施例2、実施例3、実施例4では49～63atomic-%であるのに対し、比較例3では放電終了後のLi含有比率が16atomic-%、比較例4では27atomic-%と少なく、また比較例5では73atomic-%と大きな値を示した。

実施例2、実施例3、実施例4、比較例3、比較例4、比較例5ともに300サイクルまで連続して充放電させたときの300サイクル後の容量維持率を表2に示す。容量維持率は式（I1）の計算式にて算出した。

放電容量制限のない比較例3では300サイクル後の容量維持率が30%であるのに対し、放電終了後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が49atomic-%以上である実施例2、実施例3、実施例4、比較例5では300サイクル後の容量維持率が94%以上を示し、容量維持率が64%以上も向上した。また、放電終了後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が27atomic-%であった比較例4の容量維持率は45%となり、比較例4の容量維持率は実施例2～4と比べて49%以上低い値を示した。上記より、実施例2、実施例3、実施例4により、放電終了後にリチウム吸蔵物質層3a中に実施の形態1に記

載する比率でLiを含有させることで、サイクル特性を大幅に向上することが証明できた。

また、300サイクル後の実施例2、実施例3、実施例4、比較例3、比較例4、比較例5の重量当りのエネルギー密度(Wh/kg)を表2に示す。表2より、実施例2、実施例3、実施例4の重量当りのエネルギー密度は159～177Wh/kgとなり、比較例3、比較例4と比べてエネルギー密度が69Wh/kg以上向上した。一方、300サイクル後の容量維持率が94%を示した比較例5では、エネルギー密度は130Wh/kgとなり、十分なエネルギー密度が得られなかった。上記より、実施例2、実施例3、実施例4により放電終了後にリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率を31～67atomic%とすることで高い重量エネルギー密度(Wh/kg)、良好なサイクル特性を兼ね備えた電池が得られることが証明できた。

(表2)

	放電条件		放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率(atomic%)	300サイクル後の容量維持率	300サイクル後の重量エネルギー密度(Wh/Kg)
	放電制限時間	放電容量			
実施例2	3. 1時間	370mAh	49%	95.3%	177
実施例3	3時間	360mAh	53%	95.5%	172
実施例4	2. 8時間	330mAh	63%	96.2%	159
比較例3	制限無し	420mAh	16%	30.1%	63
比較例4	3. 3時間	400mAh	27%	45.0%	90
比較例5	2. 3時間	280mAh	73%	94.1%	130

(第2の実施の形態)

第1の実施形態においては、負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率が31～67atomic%である状態で放電を終了させるため、規定の放電電圧に到達した時、または規定の放電時間を経過した時に放電を終了させる操作が必要である点を考慮すると実用的ではない。そこで、第2の実施の形態においては、放電を途中で終了させることなく、放電深度が100%に到達するまで、すなわち完全に放電させた状態においても、負極リチウム吸蔵物質層中のLi含有率を3

1～67 atomic-%の範囲とすることを実現する実施の形態について説明する。ここで、本発明における放電深度とは、放電可能な容量に対する放電容量の割合をいう。

第2の実施の形態では、下記のような条件を満たす電極設計とすることにより、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率を31～67 atomic-%とする。

条件(1) 負極容量が正極容量よりも大きい電極設計とする。

条件(2) リチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が31～67 atomic-%となるように正極あるいは負極にLi添加を行う。

条件(3) 正極容量、負極容量は下記の式(III)を満たすように電池設計を行う。

正極容量 ≤ 負極容量 - 添加Li容量・・・(III)

また、上記条件(1)～(3)をパラメータで示すと次のようになる。

条件(1) $C_b + M_{atom} \times M_{capa} > C_{at}$ ・・・(IV)

条件(2) $Li = C_b(1 - L_c) + M_{atom} \times L_s / (1 - L_s) \times Li_{capa}$ ・・・(V)

条件(3) $Li + C_{at} \leq C_b + M_{atom} \times M_{capa}$ ・・・(VI)

(ただし、式(IV)～(VI)中の記号の意味は次のとおりである。Cb:炭素層2aに含まれる活物質の容量、M_{atom}:リチウム吸蔵物質層3aに含まれるリチウム吸蔵物質Mの原子数、M_{capa}:リチウム吸蔵物質層3aに含まれるリチウム吸蔵物質Mの1原子あたりの容量、Li_{capa}:Li1原子あたりの容量、Li:添加Li容量、C_{at}:正極容量、L_c:炭素層2aの初回充放電効率、L_s:放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3aのLi含有率(0.31 atomic% < L_s < 0.67 atomic%))

上記の電池設計により、放電深度100%における負極リチウム吸蔵物質層のLi含有率を31～67 atomic-%とすることができる理由を、図5を参照して説明する。以後、(VI)式の例として、 $Li + C_{at} = C_b + M_{atom} \times M_{capa}$ の場合について説明する。

図5(a)は上記条件を満たした電池の初期状態を示したものである。まず、

条件（１）を満たすために負極容量が正極容量よりも大きく設計される。そして条件（３）を満たすために、負極容量と正極容量との差に相当する容量の Li すなわち $C_b(1-L_c) + (M_{atom} \times L_s / (1-L_s)) \times Li_{capa}$ が負極に予め添加される。このとき、条件（２）を満たすために、添加した Li の容量が炭素層の不可逆容量（ $C_b(1-L_c)$ ）と放電深度 100% のときの負極リチウム吸蔵物質層に残存させるための Li 容量（ $(M_{atom} \times L_s / (1-L_s)) \times Li_{capa}$ ）、負極リチウム吸蔵物質層の容量の 31～67 atomic-% に相当）との和になるようにする。

上記の電池を充電すると図 5（b）に示す状態となる。これを放電深度 100% まで放電させると、充電時に正極から負極へ移動した Li に相当する容量の Li が負極から正極へ移動し、図 5（a）の初期状態に戻ることになる。したがって、上記の電池設計を行うことにより、図 5（b）に示される充電後の状態を経て、放電深度 100% の状態まで放電しても 31～67 atomic-% に相当する Li をリチウム吸蔵物質層に残存させることができる。なお、不可逆容量分以外の負極に残存する Li はリチウム吸蔵物質層に存在する。その理由は炭素層の放電電位はリチウム吸蔵物質層の放電電位よりも低いため、炭素層に吸蔵されていた Li から先に正極へ移動するからである。

従来においても、 Li を負極に添加する技術は存在する（例えば特開平 11-288705 号公報）。しかし、従来の技術における Li 添加は、負極炭素層の不可逆容量に相当する Li を補填することのみを目的とするため、放電深度 100% で負極に残存する Li 含有率は通常 10%、多くて 20% 程度であると考えられる。これ以上の含有率であるとする、当該従来技術の目的である高い重量エネルギー密度の達成という観点からは好ましくないからである。一方、本発明では、不可逆容量に相当する Li を補填する目的の Li 添加に加え、放電深度 100% の状態におけるリチウム吸蔵物質層の Li 含有率を 31～67 atomic-% に制御する目的の Li 添加を実施する点で従来の技術と相違する。

図 6 に式（I V）～（V I）を満たす電極設計を行った場合の二次電池の特性の一例を示す。図 6 より、放電後にも負極中には添加 Li 容量分の Li が含有されることがわかる。上記より、上記条件（１）～（３）を満たす電池設計の場合

には、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が31～67atomic-%となるような電池を作製できる。

なお、本実施形態では、第1の実施の形態と同様の正極、負極、セパレータ、電解液を用いることができる。さらに、正極活物質としてマンガン酸リチウムを採用した場合、式(IV)～(VI)を満たす電極設計により構成された負極との相乗効果により、過放電特性に加え、さらに過充電特性に優れた電池を作製できる。

(実施例5、6、7)

以下に、第2の実施の形態の実施例5、実施例6、実施例7を示し、本発明を詳細に説明する。

実施例5では式(IV)～(VI)を満たす電極容量設計を実施し、電池作製を行った。

図1に示す負極の集電体1aには銅箔を用い、炭素層2aには圧縮後の厚みが100 μ mの黒鉛を、リチウム吸蔵物質層3aにはSiを用いた。リチウム吸蔵物質層3aを形成後、リチウム吸蔵物質層3a上に表3に示す量のLi蒸着を行うことでLi添加を行った。正極活物質にはコバルト酸リチウム合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は1モル/l(1M)の濃度LiPF₆を溶解させたエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)の混合溶媒(混合容積比:EC/DEC=30/70)を用いた。

実施例6として、実施例5に示すLi添加方法の代わりに、正極作製後に正極上にLiをメッキする方法で電池を作製した。これ以外は、表3に示すように実施例5と同様の電極設計および作製方法にて円筒型二次電池を組み立てた。

実施例7として、実施例5に示すLi添加方法の代わりに、リチウム吸蔵物質層3aを形成後、リチウム吸蔵物質層3a上にLi箔を貼り付ける方法で電池を作製した。これ以外は、表3に示すように実施例5と同様の電極設計および作製方法にて円筒型二次電池を組み立てた。

比較例6として、表3に示すような電極設計を行い、実施例5と同じ材料、作製方法を用いて表3に示すような電極設計の円筒型二次電池を組み立てた。

充放電試験機にて上記円筒型二次電池の電気特性評価を行った。実施例5、実

施例 6、実施例 7、比較例 6 とともに 2.5 V から 4.2 V まで充放電を行った。

実施例 5、実施例 6、実施例 7、比較例 6 とともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有比率を測定したところ、表 4 に示す結果となった。実施例 5、実施例 6、実施例 7 では放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率が 60 atomic-% であるのに対し、比較例 6 では放電深度 100% における Li 含有比率が 16 atomic-% であった。

また、実施例 5、実施例 6、実施例 7、比較例 6 とともに、用いた電極と同様の電極の一部を切り取り、直径 1 cm の円形に切り抜いた後、対極を Li 金属にしてコイン型電池を作製し、0.1 mA にて、正極は 2.5 V から 4.3 V まで、負極は 2.5 V から 0 V まで充放電を行ったところ、初回充放電において、正極は実施例 5～7、比較例 6 とともに 4.3 V で 5 mAh、負極は実施例 5～7 とともに 0 V で 6.25 mAh、比較例 6 では 5 mAh の容量を確認した。

また、実施例 5、実施例 6、実施例 7、比較例 6 とともに 300 サイクルまで連続して充放電させたときの 300 サイクル後の容量維持率を表 4 に示す。容量維持率は式 (I I) の計算式にて算出した。

放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率が 16 atomic-% である比較例 6 と比較すると、放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率が 60 atomic-% である実施例 5、実施例 6、実施例 7 では 300 サイクル後の容量維持率が 64% 以上増加した。このように、実施例 5、実施例 6、実施例 7 により、放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率を 31～67 atomic-% に制御することで、サイクル特性を大幅に向上することが証明できた。

また、300 サイクル後の実施例 5、実施例 6、実施例 7、比較例 6 の重量エネルギー密度 (Wh/kg) を表 4 に示す。表 4 より、実施例 5 の重量エネルギー密度は 169 Wh/kg、実施例 6 の重量エネルギー密度は 168 Wh/kg、実施例 7 の重量エネルギー密度は 169 Wh/kg となり、比較例 6 と比べて実施例 5～7 では 113 Wh/kg 以上の向上がみられた。上記より、実施例 5、実施例 6、実施例 7 により、高エネルギー密度となることを証明できた。

(表 3)

	正極容量	負極容量	添加Li容量
実施例5	500mAh	625mAh	125mAh
実施例6	500mAh	625mAh	125mAh
実施例7	500mAh	625mAh	125mAh
比較例6	500mAh	500mAh	0mAh

(表 4)

	放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率 (atomic%)	300サイクル後の容量維持率	300サイクル後の重量エネルギー密度 (Wh/Kg)
実施例5	60%	95.0%	169
実施例6	60%	94.5%	168
実施例7	60%	94.8%	169
比較例6	16%	30.1%	55

(実施例8、9、10)

以下に、本発明の第2の実施の形態の実施例8、実施例9、実施例10を示し、本発明を詳細に説明する。

実施例8では、式(IV)～(VI)を満たすように表5に示すような電極容量設計を実施し、電池作製を行った。

(表 5)

	正極容量	負極容量	添加Li容量
実施例8	500mAh	601mAh	101mAh
実施例9	500mAh	601mAh	101mAh
実施例10	500mAh	601mAh	101mAh
比較例7	500mAh	500mAh	0mAh

表5の電極容量設計を満たすように電極作製を行い、電池作製を行った。図1に示す負極の集電体1aには銅箔を用い、炭素層2aには圧縮後の厚みが100 μ mの黒鉛を、リチウム吸蔵物質層3aにはSiを用いた。リチウム吸蔵物質層

3 a を形成後、リチウム吸蔵物質層 3 a 上に表 5 に示す量の Li 蒸着を行うことで Li 添加を行った。正極活物質にはコバルト酸リチウム合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は 1 モル / l (1 M) の濃度 LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DEC) の混合溶媒 (混合容積比: EC/DEC = 30/70) を用いた。

実施例 9 として、実施例 8 で用いた Si の代わりに、Sn をリチウム吸蔵物質層 3 a の構成元素として用いて電池を作製した以外は、表 5 に示すように実施例 8 と同様の電極設計および作製方法にて円筒型二次電池を組み立てた。

実施例 10 として、実施例 8 で用いた Si の代わりに、Ge をリチウム吸蔵物質層 3 a の構成元素として用いて電池を作製した以外は、表 5 に示すように実施例 8 と同様の電極設計および作製方法にて円筒型二次電池を組み立てた。

比較例 7 として、表 5 に示すような電極設計を行い、実施例 8 と同じ材料、作製方法を用いて表 5 に示すような電極設計の円筒型二次電池を組み立てた。

充放電試験機にて上記円筒型二次電池の電気特性評価を行った。実施例 8、実施例 9、実施例 10、比較例 7 とともに 2.5 V から 4.2 V まで充放電を行った。実施例 8、実施例 9、実施例 10、比較例 7 とともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有比率を測定したところ、表 6 に示す結果となった。実施例 8、実施例 9、実施例 10 では、放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率が 57 atomic-% であるのに対し、比較例 7 では放電深度 100% における Li 含有比率が 17 atomic-% であった。

また、実施例 8、実施例 9、実施例 10、比較例 6 とともに、用いた電極と同様の電極の一部を切り取り、直径 1 cm の円形に切り抜いた後、対極を Li 金属にしてコイン型電池を作製し、0.1 mA にて、正極は 2.5 V から 4.3 V まで、負極は 2.5 V から 0 V まで充放電を行ったところ、正極は実施例 8 ~ 10、比較例 7 とともに 5 mAh、負極は実施例 8 ~ 10 とともに 6.01 mAh、比較例 7 では 5 mAh であることを確認した。

また、実施例 8、実施例 9、実施例 10、比較例 7 とともに 300 サイクルまで連続して充放電させたときの 300 サイクル後の容量維持率を表 6 に示す。容量

維持率は式（I I）の計算式にて算出した。

放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が17atomic%である比較例7と比較すると、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が57atomic%である実施例8、実施例9、実施例10では300サイクル後の容量維持率が64%以上増加した。このように、実施例8、実施例9、実施例10により、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中にLiを含有させることで、サイクル特性を大幅に向上することが証明できた。

また、300サイクル後の実施例8、実施例9、実施例10、比較例7の重量エネルギー密度（Wh/kg）を表6に示す。表6より、実施例8の重量エネルギー密度は168Wh/kg、実施例9の重量エネルギー密度は169Wh/kg、実施例10の重量エネルギー密度は170Wh/kgとなり、比較例7と比べて実施例8～10では113Wh/kg以上の向上がみられた。上記より、実施例8、実施例9、実施例10では高エネルギー密度となることが証明できた。

（表6）

	放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率 (atomic%)	300サイクル後の容量維持率	300サイクル後の重量エネルギー密度 (Wh/Kg)
実施例8	57%	94.3%	168
実施例9	57%	94.7%	169
実施例10	57%	95.2%	170
比較例7	17%	30.2%	55

（実施例11）

以下に、本発明の第2の実施の形態の実施例11を示し、本発明を詳細に説明する。実施例11では第2の実施の形態の条件（1）、（2）、（3）に従うように表7に示すような電極容量設計を行った。

(表 7)

	正極容量	負極容量	添加Li容量
実施例11	500mAh	625mAh	125mAh
実施例12	500mAh	625mAh	125mAh
比較例8	500mAh	500mAh	0mAh

表7の電極容量設計を満たすように電極作製を行い、電池作製を行った。図1に示す負極の集電体1aには銅箔を用い、炭素層2aには圧縮後の厚みが100 μ mの黒鉛を、リチウム吸蔵物質層3aにはSiを用いた。リチウム吸蔵物質層3aを形成後、リチウム吸蔵物質層3a上に表7に示す量のLi蒸着を行ってLi添加を行った。正極活物質にはコバルト酸リチウム合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は1モル/l (1M)の濃度LiPF₆を溶解させたエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)の混合溶媒(混合容積比: EC/DEC=30/70)を用いた。

(実施例12)

実施例12として、実施例11で用いた正極活物質の代わりに、マンガン酸リチウム合剤を用いて電池を作製した。これ以外は、表3に示すように実施例11と同様の電極設計および作製方法にて円筒型二次電池を組み立てた。

(比較例8)

比較例8として、表8に示すような電極設計を行い、実施例11と同じ材料、作製方法を用いて表8に示すような電極設計の円筒型二次電池を組み立てた。

実施例11、実施例12、比較例8ともに、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vの条件で0.6Aの定電流で繰り返し充放電し、サイクルさせた。10サイクル目の放電の後(10サイクル目の放電容量を①とした)、電池を取り出し、1K Ω の抵抗負荷で0Vまで放電し、さらにこのまま2週間放置した。その後、この電池を0.6Aの定電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、0.6Aの定電流で放電終止電圧2.5Vまで放電した放電容量を②とした。また、実施例12、比較例8を用いて、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vの条件で0.6Aの定電流で繰り返し充放電させた。11サイクル目の充電の際、充電終止電圧を5.0Vとし、さらにこのまま2週間放置した。その後、0.6A

の定電流で2.5Vまで放電させた後、この電池を0.6Aの定電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、0.6Aの定電流で放電終止電圧2.5Vまで放電した放電容量を③とした。

実施例11、実施例12、比較例8ともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有比率を測定したところ、表7に示す結果となった。実施例11、実施例12、比較例8では放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が60atomic%であるのに対し、比較例8では放電後のLi含有比率が16atomic%であった。

実施例11、実施例12、比較例8ともに10サイクル目の放電容量に対する0V放電後の容量維持率(%)を表8に示す。放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が16atomic%である比較例8と比較すると、放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が60atomic%である実施例11、実施例12では0V放電後の容量維持率が26%以上増加した。なお、上記の容量維持率(%)は式(*VII)の計算式にて算出した。

$$\textcircled{2} / \textcircled{1} \times 100 = \text{容量維持率}(\%) \cdots (*VII)$$

上記での実施例11、実施例12での過放電特性の改良効果は、負極容量>正極容量であることから、過放電での負極電位上昇を十分抑制できたことによる。このように、実施例11、実施例12により、過放電特性を向上することが証明できた。

また、実施例12、比較例8の10サイクル目の放電容量に対する5V充電後の放電容量維持率(%)を表8に示す。放電後のリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が16atomic%である比較例8と比較すると、実施例12では、5V充電後の放電容量維持率が90.9%となり、15%以上増加した。このように、正極にマンガン酸リチウムを用いた実施例12では、過充電特性に優れていることが証明できた。なお、上記の放電容量維持率(%)は式(*VIII)の計算式にて算出した。

$$\textcircled{3} / \textcircled{1} \times 100 = \text{容量維持率}(\%) \cdots (*VIII)$$

(表 8)

	放電後のリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率 (atomic%)	10 サイクル目の放電容量に対する 0 V 放電後の容量維持率 (%) (* V I I)	10 サイクル目の放電容量に対する 5 V 充電後の放電容量維持率 (%) (* V I I I)
実施例 1 1	60%	94.8%	—
実施例 1 2	60%	94.2%	90.7%
比較例 8	16%	62.0%	60.1%

(実施例 1 3)

以下に、本発明の第 2 の実施の形態の実施例 1 3 を示し、本発明を詳細に説明する。実施例 1 3 では、式 (I V) ~ (V I) を満たすように表 9 に示すような電極容量設計を実施し、電池作製を行った。

(表 9)

	正極容量	負極容量	添加 Li 容量
実施例 1 3	500mAh	580mAh	80mAh
比較例 9	500mAh	500mAh	0mAh

表 9 の電極容量設計を満たすように電極作製を行い、電池作製を行った。図 1 に示す負極の集電体 1 a には銅箔を用い、炭素層 2 a には圧縮後の厚みが 100 μ m のハードカーボンを、リチウム吸蔵物質層 3 a には Si を用いた。リチウム吸蔵物質層 3 a を形成後、リチウム吸蔵物質層 3 a 上に表 8 に示す量の Li 蒸着を行うことで Li 添加を行った。正極活物質には金属リチウム対極電位で 4.5 V 以上にプラトーを有するスピネル型リチウムマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は 1 モル / l (1M) の濃度 LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DEC) の混合溶媒 (混合容積比: EC/DEC = 30/70) を用いた。

比較例 9 として、表 9 に示すような電極設計を行い、実施例 1 3 と同じ材料、

作製方法を用いて表9に示すような電極設計の円筒型二次電池を組み立てた。

充放電試験機にて上記円筒型二次電池の電気特性評価を行った。実施例13、比較例9とともに2.5Vから4.75Vまで充放電を行った。実施例13、比較例9とともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有比率を測定したところ、表10に示す結果となった。実施例13、では、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が53atomic-%であるのに対し、比較例9では放電深度100%におけるLi含有率が16atomic-%であった。

実施例13、比較例9とともに、ともに、用いた電極と同様の電極の一部を切り取り、直径1cmの円形に切り抜いた後、対極をLi金属にしてコイン型電池を作製し、0.1mAにて、正極は2.5Vから4.85Vまで、負極は2.5Vから0Vまで充放電を行ったところ、初回充放電において、正極は実施例13、比較例9とともに4.85Vで5mAh、負極は0Vで実施例13では5.8mAh、比較例9では5mAhの容量を確認した。

また、実施例13、比較例9とともに300サイクルまで連続して充放電させたときの300サイクル後の容量維持率を表10に示す。容量維持率は式(II)の計算式にて算出した。

放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が16atomic-%である比較例9と比較すると、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中のLi含有率が53atomic-%である実施例13では300サイクル後の容量維持率が60%以上増加した。このように、実施例13により、放電深度100%におけるリチウム吸蔵物質層3a中にLiを含有させることで、サイクル特性を大幅に向上することが証明できた。

また、300サイクル後の実施例13、比較例9の重量エネルギー密度(Wh/kg)を表10に示す。表10より、実施例13の重量エネルギー密度は182Wh/kgとなり、比較例9と比べて実施例13では121Wh/kg以上の向上がみられた。上記より、実施例13では高エネルギー密度となることが証明できた。

(表 1 0)

	放電後のリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率 (atomic%)	3 0 0 サイクル後の容量維持率	3 0 0 サイクル後の重量エネルギー密度 (Wh/Kg)
実施例 1 3	5 3 %	9 0 . 3 %	1 8 2
比較例 9	1 6 %	3 0 . 1 %	6 1

(実施例 1 4)

以下に、本発明の第 2 の実施の形態の実施例 1 4 を示し、本発明を詳細に説明する。実施例 1 4 では、式 (I V) ~ (V I) を満たすように表 1 1 に示すような電極容量設計を実施し、電池作製を行った。

(表 1 1)

	正極容量	負極容量	添加 Li 容量
実施例 1 4	5 0 0 m A h	5 6 3 m A h	6 3 m A h
実施例 1 5	4 5 5 m A h	5 6 3 m A h	6 3 m A h
実施例 1 6	4 1 7 m A h	5 6 3 m A h	6 3 m A h
実施例 1 7	3 8 5 m A h	5 6 3 m A h	6 3 m A h
比較例 1 0	5 0 0 m A h	5 0 0 m A h	0 m A h

表 1 1 の電極容量設計を満たすように電極作製を行い、電池作製を行った。図 1 に示す負極の集電体 1 a には銅箔を用い、炭素層 2 a には圧縮後の厚みが 1 0 0 μ m の黒鉛を、リチウム吸蔵物質層 3 a には S i を用いた。リチウム吸蔵物質層 3 a を形成後、リチウム吸蔵物質層 3 a 上に表 1 1 に示す量の L i 蒸着を行うことで L i 添加を行った。正極活物質にはマンガン酸リチウム合剤を、集電体にはアルミニウム箔を用いた。電解液は 1 モル / l (1 M) の濃度 L i P F₆ を溶解させたエチレンカーボネイト (E C) とジエチルカーボネイト (D E C) の混合溶媒 (混合容積比 : E C / D E C = 3 0 / 7 0) を用いた。

実施例 1 5、実施例 1 6、実施例 1 7 として、実施例 1 4 での電極構成の代わりに表 1 1 の電極容量設計を満たすように電極作製を行い、電池作製を行った。

これ以外は、実施例 14 と同様の作製方法にて円筒型二次電池を組み立てた。

比較例 10 として、表 11 に示すような電極設計を行い、実施例 14 と同じ材料、作製方法を用いて表 11 に示すような電極設計の円筒型二次電池を組み立てた。

充放電試験機にて上記円筒型二次電池の電気特性評価を行った。実施例 14～17、比較例 10 とともに 2.5 V から 4.2 V まで充放電を行った。実施例 14～17、比較例 10 とともに、初回放電後にセルを分解して電極の一部を切り取り、二次イオン質量分析を行ってリチウム吸蔵物質層 3a 中の Li 含有比率を測定したところ、表 12 に示す結果となった。実施例 14～17 では、放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3a 中の Li 含有率が 49 atomic-% であるのに対し、比較例 10 では放電深度 100% における Li 含有率が 16 atomic-% であった。実施例 14～17、比較例 10 とともに、ともに、用いた電極と同様の電極の一部を切り取り、直径 1 cm の円形に切り抜いた後、対極を Li 金属にしてコイン型電池を作製し、0.1 mA にて、正極は 2.5 V から 4.3 V まで、負極は 2.5 V から 0 V まで充放電を行ったところ、初回充放電において、正極は 4.3 V で実施例 14、比較例 10 とともに 5 mAh、実施例 15 では 4.55 mAh、実施例 16 では 4.17 mAh、実施例 17 では 3.85 mAh、負極は 0 V で実施例 14～17 では 5.63 mAh、比較例 10 では 5 mAh の容量を確認した。

また、実施例 14～17、比較例 10 とともに 300 サイクルまで連続して充放電させたときの 300 サイクル後の容量維持率を表 12 に示す。容量維持率は式 (I1) の計算式にて算出した。

放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3a 中の Li 含有率が 16 atomic-% である比較例 10 と比較すると、放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3a 中の Li 含有率が 49 atomic-% である実施例 14～17 では 300 サイクル後の容量維持率が 63% 以上増加した。このように、実施例 14～17 により、放電深度 100% におけるリチウム吸蔵物質層 3a 中に Li を含有させることで、サイクル特性を大幅に向上することが証明できた。

また、300 サイクル後の実施例 14～17、比較例 10 の重量エネルギー密

度 (Wh/k g) を表 1 2 に示す。表 1 2 より、実施例 1 4 ～ 1 7 の重量エネルギー密度は 1 4 7 Wh/k g 以上となり、比較例 1 0 と比べて実施例 1 4 ～ 1 7 では 9 3 Wh/k g 以上の向上がみられた。上記より、実施例 1 4 ～ 1 7 では高エネルギー密度となることが証明できた。

(表 1 2)

	放電後のリチウム吸蔵物質層 3 a 中の Li 含有率 (atomic%)	3 0 0 サイクル後の容量維持率	3 0 0 サイクル後の重量エネルギー密度 (Wh/Kg)
実施例 1 4	4 9 %	9 4 . 6 %	1 6 8
実施例 1 5	4 9 %	9 5 . 1 %	1 6 1
実施例 1 6	4 9 %	9 3 . 9 %	1 5 2
実施例 1 7	4 9 %	9 4 . 3 %	1 4 7
比較例 1 0	1 6 %	3 0 . 1 %	5 4

産業上の利用可能性

本発明によれば、正極容量より大きい容量を備える負極を備え、放電深度 1 0 0 % におけるリチウムイオン吸蔵物質を主成分とする層中の Li 含有率を 3 1 ～ 6 7 a t o m i c % に制御とすることにより充放電時におけるリチウム吸蔵物質層の体積膨張収縮を緩和することにより、上記層の微粉化・剥離を抑制できる。その結果、高い重量エネルギー密度、良好なサイクル特性を兼ね備えたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

請求の範囲

1. リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極および負極を備えるリチウムイオン二次電池であって、前記負極は、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムと合金を形成する元素を含有する第二の層とを含み、放電深度100%における前記第二の層中のリチウム含有率が31～67 atomic-%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

2. 請求項1記載のリチウムイオン二次電池において、前記負極の容量が前記正極の容量よりも大きいことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

3. 請求項2記載のリチウムイオン二次電池において、下記式(1)および(2)を満足する量のリチウムが、前記正極または前記負極と電氣的に接続されたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

$$Li = Cb(1 - L_c) + (M_{atom} \times L_s / (1 - L_s)) \times Li_{capa} \dots (1)$$

$$Li + Cat \leq Cb + M_{atom} \times M_{capa} \dots (2)$$

(式中、Liは前記正極または負極に電氣的に接続されたLi容量を表し、Cbは前記第一の層に含まれる活物質の容量を表し、L_cは前記第一の層の初回充放電効率を表し、M_{atom}は前記第二の層に含まれるリチウム吸蔵物質の原子数を表し、L_sは放電深度100%における前記第二の層中のLi含有率を表し、Li_{capa}はリチウム1原子あたりの容量を表し、Catは前記正極容量を表し、M_{capa}は前記第二の層に含まれるリチウム吸蔵物質の1原子あたりの容量を表す。)

4. 請求項1乃至3いずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記リチウムと合金を形成する元素が、Si、Ge、In、Sn、Ag、AlおよびPbからなる群から選択される元素のうち少なくとも一種以上を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

5. 請求項1乃至4いずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、

前記リチウムと合金を形成する元素が、S i または S n を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

6. 請求項 1 乃至 5 いずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記第一の層が、黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、ハードカーボンのうち、少なくとも一種を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

7. 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記正極の活物質が、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物およびリチウムニッケル酸化物からなる群から選択される化合物のうち少なくとも一種を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

8. 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記正極の活物質が、マンガン酸リチウムを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

9. リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極および負極を備え、前記負極は、炭素を主成分とする第一の層とリチウムと合金を形成する元素を含有する第二の層とを含むリチウムイオン二次電池の使用方法であって、放電終了後の状態における前記負極第二の層中のリチウム含有率を 31 ~ 67 a t o m i c % とすることを特徴とするリチウム二次電池の使用方法。

10. 請求項 9 記載のリチウムイオン二次電池の使用方法において、前記負極の容量が前記正極の容量よりも大きいことを特徴とするリチウムイオン二次電池の使用方法。

11. 請求項 9 または 10 に記載のリチウムイオン二次電池の使用方法において、前記リチウムと合金を形成する元素が、S i、G e、I n、S n、A g

、AlおよびPbからなる群から選択される元素のうち少なくとも一種以上を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の使用方法。

12. 請求項9乃至11いずれかに記載のリチウムイオン二次電池の使用方法において、前記リチウムと合金を形成する元素が、SiまたはSnを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の使用方法。

13. リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極および負極を備えるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムと合金を形成する元素を含有する第二の層とを含む負極を形成した後、前記正極または負極の表面に、下記式(A)～(D)を満足する容量のリチウムを添加する工程を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

$$C_b + M_{atom} \times M_{capa} > C_{at} \dots (A)$$

$$0.31 \leq L_s \leq 0.67 \dots (B)$$

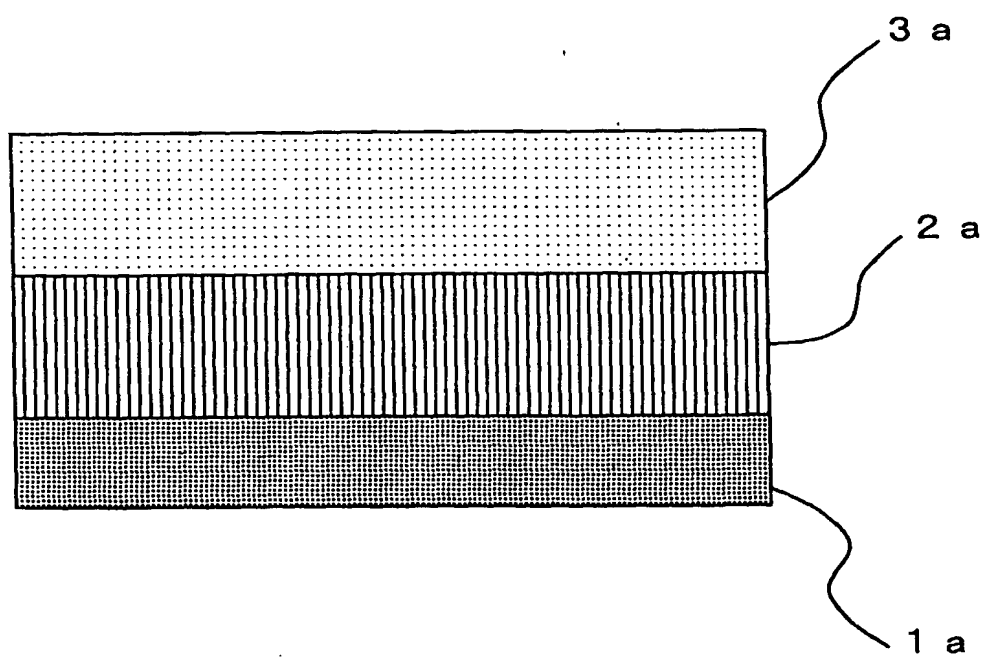
$$L_i = C_b (1 - L_c) + (M_{atom} \times L_s / (1 - L_s)) \times L_{i_capa} \dots (C)$$

$$L_i + C_{at} \leq C_b + M_{atom} \times M_{capa} \dots (D)$$

(式中、 L_i は前記正極または負極に電氣的に接続された L_i 容量を表し、 C_b は負極の第一の層に含まれる活物質の炭素の容量を表し、 L_c は負極の第一の層の初回充放電効率を表し、 M_{atom} は負極の第二の層に含まれる活物質であるリチウム吸蔵物質の原子の個数を表し、 L_s は放電深度100%における負極の第二の層中の L_i 含有率を表し、 L_{i_capa} はリチウム1原子あたりの容量を表し、 C_{at} は前記正極容量を表し、 M_{capa} は負極の第二の層に含まれる活物質であるリチウム吸蔵物質の1原子あたりの容量を表す。)

1/6

図 1



2/6

図 2

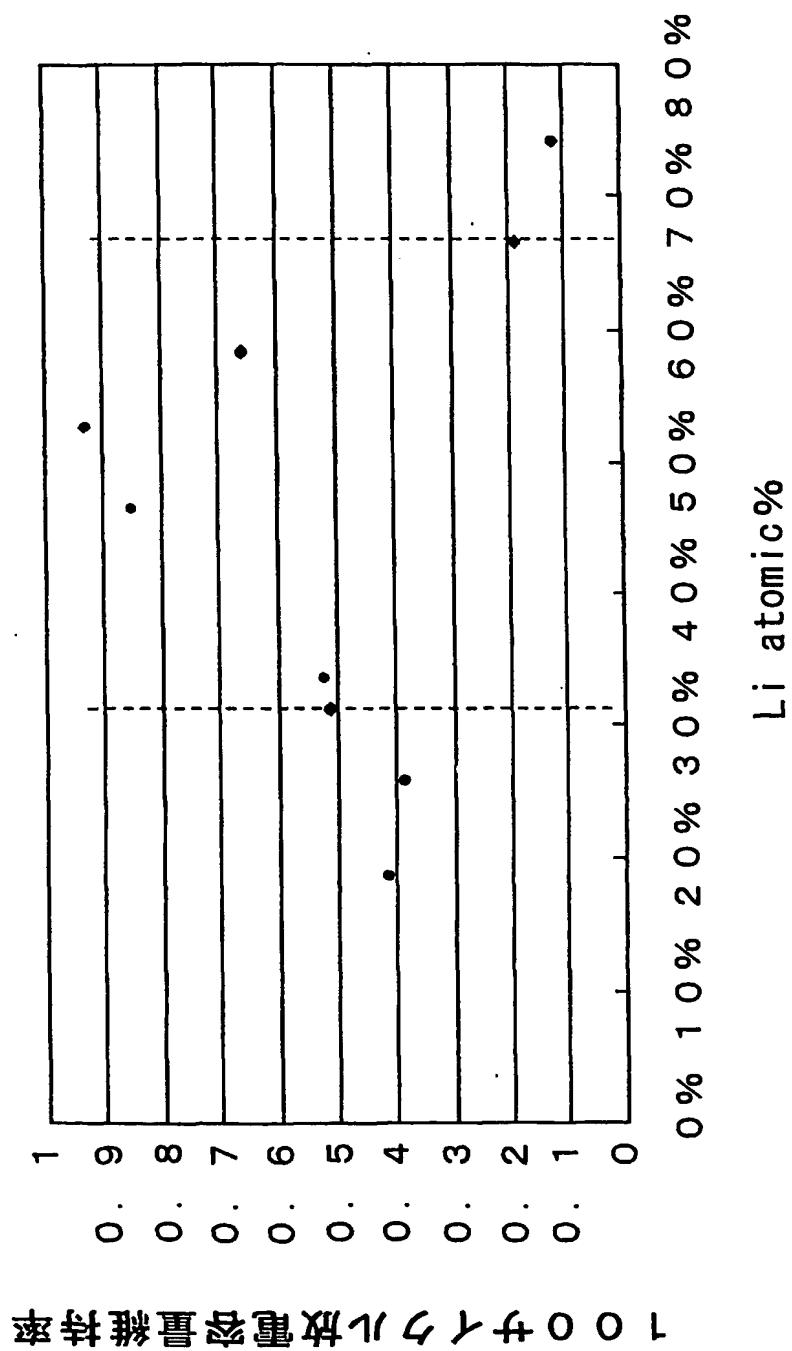
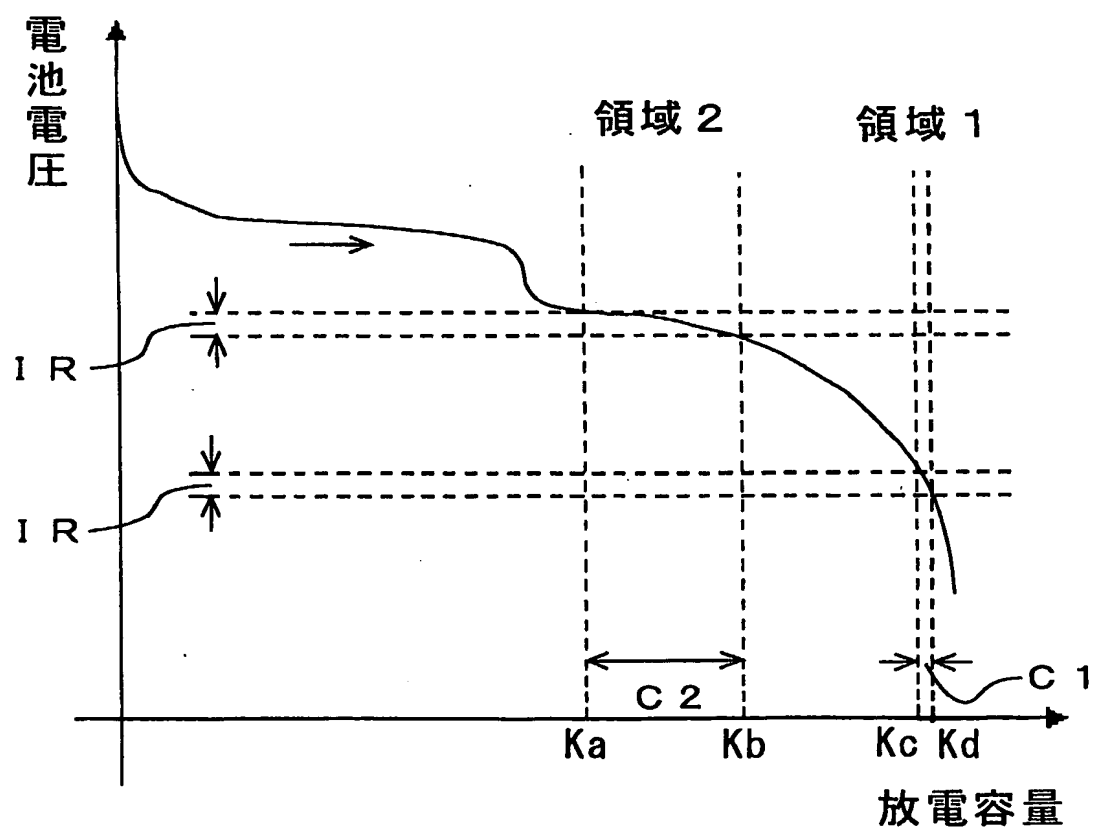


図 3



4/6

図 4

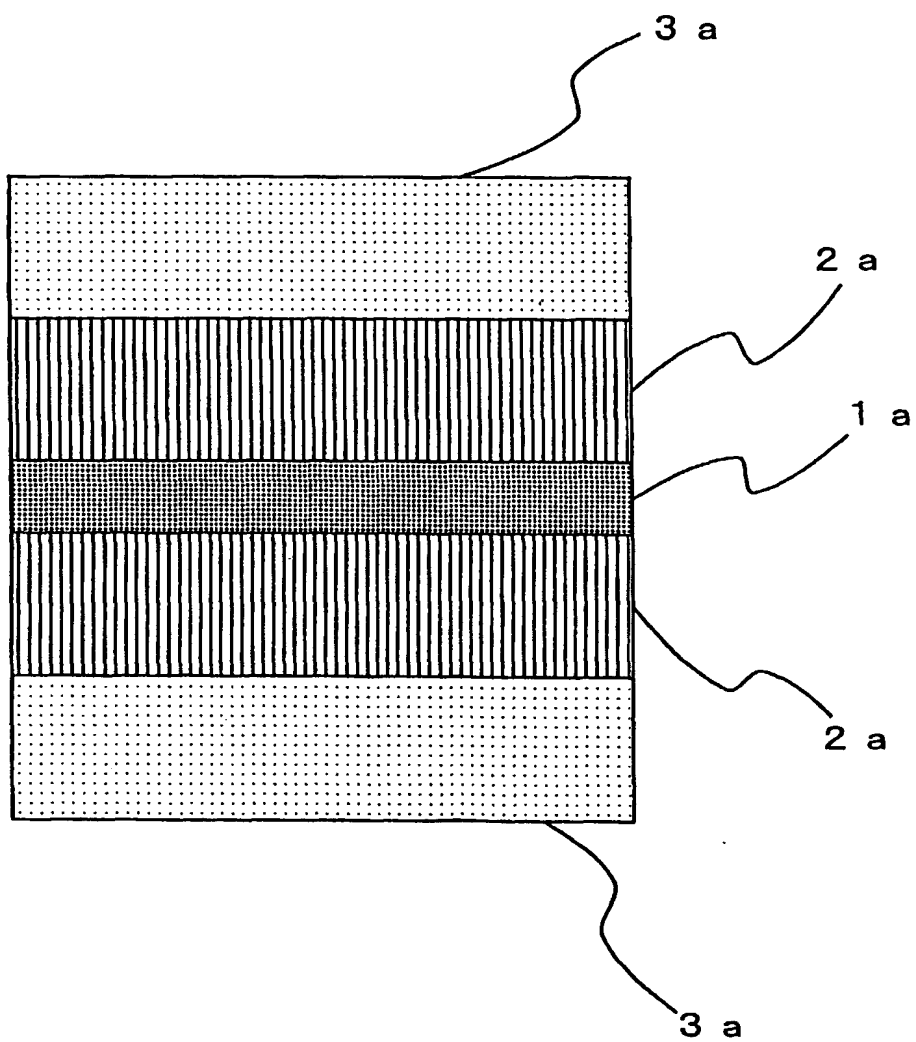
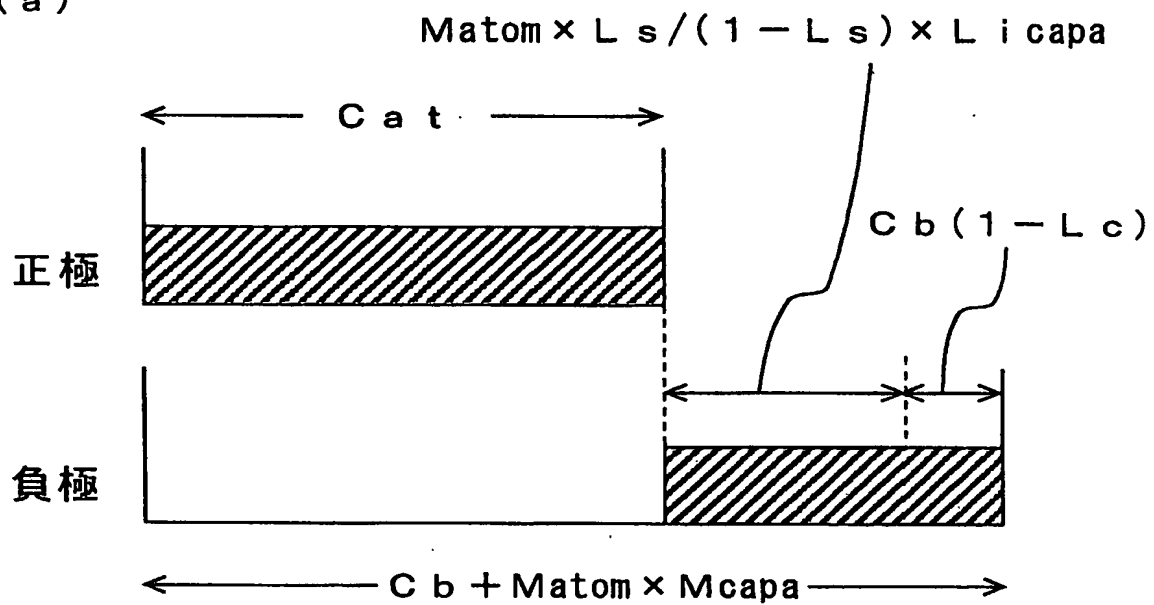


図 5

(a)



(b)

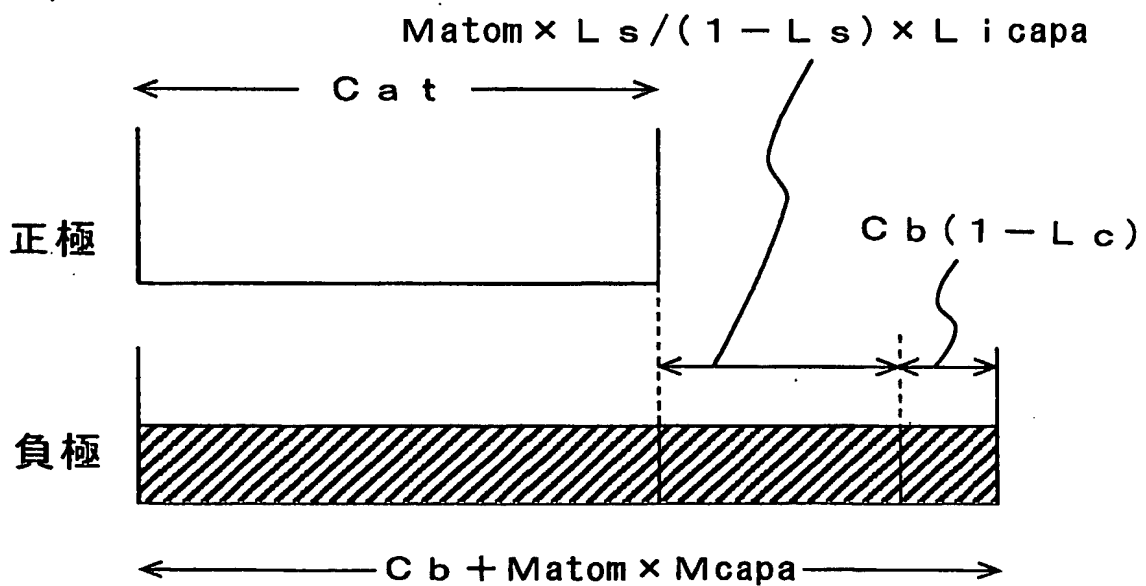
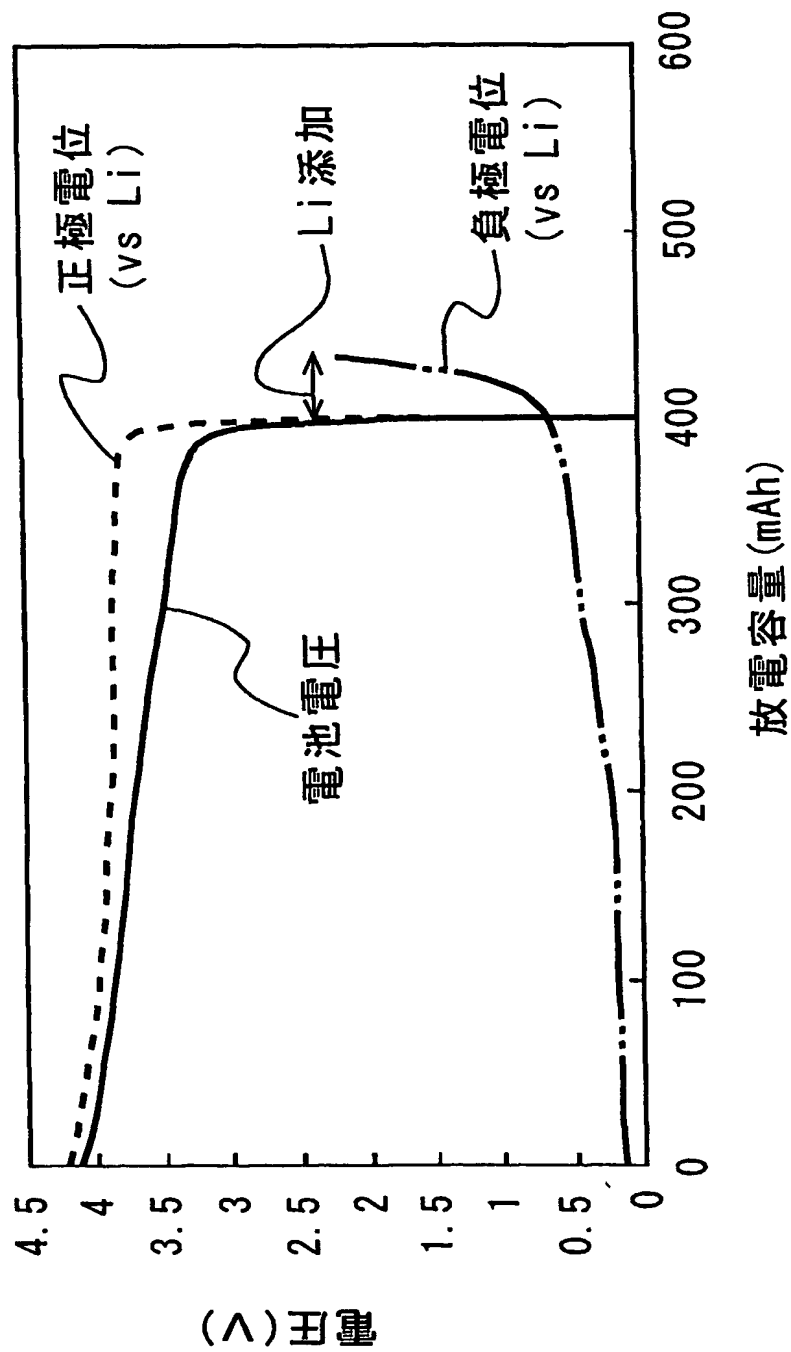


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP02/13643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/58, 4/38, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/00-4/04, 4/36-4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, Y	JP 2002-015729 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Claim 1; Par. Nos. [0022] to [0024], [0027] to [0031], [0036] to [0038]; Fig. 2 (Family: none)	1, 4-9, 11, 12 2, 3, 10, 13
X Y	JP 2001-283833 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0010] to [0016] (Family: none)	1, 4-9, 11, 12 2, 3, 10, 13
Y	JP 11-288705 A (Toyota Motor Corp.), 19 October, 1999 (19.10.99), Par. Nos. [0009] to [0012]; Fig. 1 (Family: none)	2, 3, 10, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2003 (15.04.03)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-235330 A (Sony Corp.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0027]; examples (Family: none)	2, 3, 10, 13
P, A	JP 2002-198036 A (Sony Corp.), 12 July, 2002 (12.07.02), (Family: none)	1-13
A	JP 10-241684 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), (Family: none)	1-13
A	JP 08-213053 A (Canon Inc.), 20 August, 1996 (20.08.96), & US 5998063 A & DE 19544909 A & FR 2727794 A	1-13
A	JP 07-326342 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 December, 1995 (12.12.95), (Family: none)	1-13
A	JP 07-094169 A (Yuasa Corp.), 07 April, 1995 (07.04.95), (Family: none)	1-13
A	JP 04-179050 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 June, 1992 (25.06.92), (Family: none)	1-13
A	JP 04-073862 A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 09 March, 1992 (09.03.92), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F28D15/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F28D15/02, H05K7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-201668 A (アクトロニクス株式会社) 199 9.07.30, 全頁 (ファミリーなし)	6
A	JP 2000-35293 A (古河電気工業株式会社) 200 0.02.02, 全頁 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長崎 洋一

3M

8610

電話番号 03-3581-1101 内線